

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juli 2005 (28.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/069396 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 41/187**,
41/083, C04B 35/491, 35/493

A-8524 Bad Gams (AT). **SCHOSSMANN, Michael**
[AT/AT]; Amselweg 28, A-8523 Frauental (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000045

(74) **Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATENTAN-
WALTSGESELLSCHAFT MBH**; Ridlerstr. 55, 80339
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Januar 2005 (14.01.2005)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 002 204.6 15. Januar 2004 (15.01.2004) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EPCOS AG** [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669
München (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

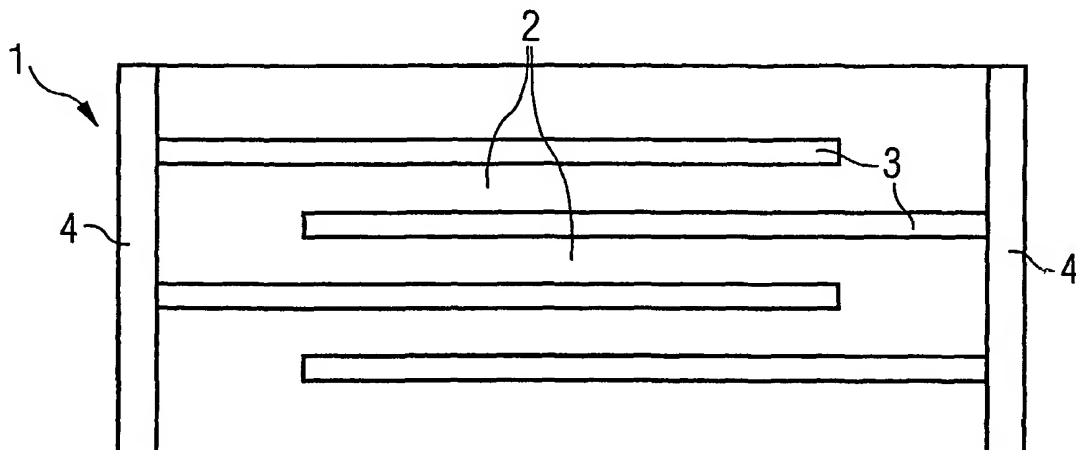
(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **FELTZ, Adalbert**
[DE/AT]; Burgegger Str. 50, A-8530 Deutschlandsberg
(AT). **FLORIAN, Heinz** [AT/AT]; Klunkeraberg 79,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** CERAMIC MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** KERAMIKMATERIAL



(57) **Abstract:** The invention relates to a ceramic material comprising a mixture of a first ceramic material with a perovskite structure, containing lead, zircon and titanium and a second ceramic material with a cryolite structure. The ceramic material can be used in a particularly advantageous manner for piezoelectric actuators.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Keramikmaterial, enthaltend eine Mischung aus einem ersten Keramikmaterial mit einer Perowskitstruktur, enthaltend Blei, Zirkon und Titan und einem zweiten Keramikmaterial mit einer Kryolithstruktur. Das Keramikmaterial ist besonders vorteilhaft für Piezoaktoren verwendbar.

WO 2005/069396 A1



PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Keramikmaterial

Die Erfindung betrifft ein keramisches Material auf der Basis von Bleizirkonattitanat PZT. Es ist vorzugsweise für den Aufbau von piezokeramischen Vielschichtbauelementen geeignet und weist bei funktioneller Beanspruchung eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der piezoelektrischen Eigenschaftsparameter auf.

Der Einsatz derartiger piezokeramischer Bauelemente als Sensoren oder Aktoren, insbesondere in der KFZ-Technik, ist an hohe Zuverlässigkeit und zeitliche Stabilität sowie eine hinreichende thermische Stabilität bei zugleich vergleichsweise hohen Auslenkungen gebunden, die sich bei Anlegen einer elektrischen Spannung ergeben. Letztere verlangen die Einstellung eines bestimmten Verhältnisses Zr zu Ti in der Perowskitstruktur ABO_3 von PZT, das der sogenannten morphotropen Phasengrenze MPB entspricht. Im Zusammensetzungsbereich der MPB nehmen die piezoelektrischen Eigenschaften besonders vorteilhafte Werte an. Darüber hinaus lassen sich die funktionellen Eigenschaften der Bleizirkonattitanatkeramik durch Zulegieren bestimmter Zusatzstoffe, die sich in der Perowskitstruktur fest lösen, sehr weitgehend auf den jeweiligen Anwendungsfall einstellen. Es wird im allgemeinen angestrebt, daß der für die thermische Stabilität der piezoelektrischen Eigenschaften maßgebende vergleichsweise hohe Wert der Curie-temperatur von ca. 360°C durch derartige Modifizierungen nicht allzu sehr herabgemindert wird, was dadurch gelingt, daß man die Konzentration der Zusatzkomponente klein hält.

Aus der Druckschrift WO 97/40537 ist eine PZT-Keramik bekannt, bei der zur Verbesserung der Eigenschaften der Keramik eine Dotierung am A-Platz der Perowskitstruktur vorgesehen ist. Dabei wird zur A-Platz-Dotierung ein seltenes Erdmetall ausgewählt, vorzugsweise Lanthan oder Neodym.

Aus der Druckschrift C. Schuh et al., Proc. Electroceramics V, Aveiro 1996 Vol. 1, 201 ist ferner eine Zusammensetzung $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,3})\text{O}_3]$ bekannt.

In der Druckschrift DE 198 40 488 A1 ist ferner der Einbau der Verbindung $\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ in das Perowskitgitter von PZT beschrieben.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Keramikmaterial anzugeben, das gut für die Anwendung in Piezoaktoren geeignet ist.

Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung des keramischen Materials anzugeben.

Es wird angegeben ein Keramikmaterial, das aus einem ersten Keramikmaterial mit einer Perowskitstruktur als Wirtsgitter, enthaltend Blei, Zirkon und Titan und einem zweiten Keramikmaterial mit einer Kryolithstruktur aufgebaut ist.

Es wird ferner ein Keramikmaterial angegeben, das Mischkristalle aus einem ersten Keramikmaterial und einem zweiten Keramikmaterial enthält. Das erste Keramikmaterial weist eine Perowskitstruktur auf und enthält Blei, Zirkon sowie Titan. Das zweite Keramikmaterial weist eine Kryolithstruktur auf.

Das erste Keramikmaterial entspricht vorteilhafterweise der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ genannt PZT. Die folgenden Ausführungen beziehen sich in erster Linie auf das erste Keramikmaterial.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des Keramikmaterials basiert auf einer partiellen Substitution von Pb^{II} und $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ in der $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ -Keramik durch Ionen mit vergleichbaren Ionenradien, z. B. durch A^{II} -Kationen (A^{II} : Ba, Sr, Ca) auf den A-Plätzen und B^{IV} -Kationen (B^{IV} : Sn) auf den B-Plätzen der Perowskitstruktur. Im Rahmen einer solchen Mischkristallbildung ist darüber hinaus eine große Mannigfaltigkeit von Abwandlungen durch aliovalente Substitution möglich. Diese kann in einer paarweisen Substitution mit Valenzkompensation zwischen den A- und B-Plätzen der Perowskitstruktur bestehen, beispielsweise von A^{I} -Kationen (A^{I} : K, Ag) und B^{V} -Kationen (B^{V} : Nb, Ta, Sb) und deren Kombinationen, oder es kommen A^{III} -Kationen (A^{III} : La^{III} , SE^{III} , Bi^{III}) und B^{III} -Kationen (B^{III} : Al, Co, Mn) und deren Kombinationen in Betracht. Es sind auch Mischkristalle der aufgeführten drei Versionen realisierbar.

Neben der paarweise gekoppelten Substitution mit Valenzkompensation, bei der ein hoher Substitutionsgrad erreicht werden kann, besteht bei Einhaltung enger Konzentrationsgrenzen der Zusatzkomponente die Möglichkeit einer Substitution ohne Valenzkompensation. Im diesem Fall bleiben Gitterplätze temporär während des Sinterns oder auch bleibend unbesetzt. Sinterverdichtung und Gefügeausbildung werden dadurch gefördert, und es ergeben sich bei Einstellung des Zr/Ti-Verhältnisses auf die MPB besonders vorteilhafte piezoelektrische und piezomechanische Funktionseigenschaften.

Sogenannte weiche Piezokeramiken mit vergleichsweise flacherem Verlauf der ferroelektrischen Hysteresekurve im Polarisations-Feldstärke-Diagramm sind durch den Einbau höherwertiger Kationen auf den A-Plätzen, also von A^{III} anstelle von Pb^{II} , oder den Einbau höherwertiger Kationen B^V anstelle von Zr^{IV}/Ti^{IV} auf den B-Plätzen realisierbar, ohne daß Valenzkompensation wie bei der paarweise gekoppelten Substitution vorliegt. Auf Grund der mit einer solchen Dotierung verbundenen Ausbildung von Leerstellen auf den A-Plätzen ist das Kornwachstum im Sinterprozess kinetisch begünstigt und ebenso die Domänenwandbewegung bei Einwirkung eines elektrischen Feldes, was zu hohen Werten der Dielektrizitätskonstante ϵ und hohen Auslenkungsbeträgen bei vergleichsweise moderater Feldstärke von ca. 2 kV/mm führt, allerdings auch mit einer Verminderung der Elastizität und Erhöhung der dielektrischen Verluste verknüpft ist.

Piezokeramische Systeme dieses Typs entsprechen beispielsweise der Formel $Pb_{1-3x/2}La_xV_{Pb,x/2}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (V_{Pb} = Leerstelle auf Pb^{II} -Platz) ($0,005 < x < 0,02$), wobei anstelle von La^{III} auch andere Kationen der Seltenen Erdelemente SE^{III} in Frage kommen, z. B. Nd^{III} in

$Pb_{1-3x/2}Nd_xV_{Pb,x/2}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ mit $x = 0,02$. Es kann gezeigt werden, daß eine solche Keramik im Vielschichtbauelement eines Aktors mit Ag/Pd-Innenelektroden nach dem Sintern an Luft infolge Einwanderung von Ag^I -Ionen in die Leerstellen die Zusammensetzung $Pb_{0,96}Nd_{0,02}Ag_{0,02}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3$ annimmt. Weitere Substitutionen durch Kationen der Seltenen Erden $Pb_{0,97}A^{III}_{0,02}V_{Pb,0,01}(Zr_{0,535}Ti_{0,465})O_3$ mit $A = La, Nd, Eu, Gd, Er$, und auch Bi sind gleichfalls möglich. Die Variante einer Substitution von B-Plätzen ohne Valenzkompensation liegt im Fall Niob dotierter Piezokeramiken als

$\text{Pb}_{1-x/2}\text{V}_{x/2}(\text{Zr}_{1-p}\text{Ti}_p)_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ vor. Auch die komplexe Zusammensetzung einer vergleichsweise harten Piezokeramik $\text{Pb}_{0,99}\text{V}_{0,01}\{[(\text{Zr}_x\text{Sn}_{1-x})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\}\text{O}_3$ lässt sich in einen solchen Zusammenhang einordnen.

Sogenannte harte Piezokeramiken mit steilerem Verlauf der ferroelektrischen Hysteresekurve im Polarisations-Feldstärke-Diagramm sind durch den Einbau von Kationen mit niedrigerer Wertigkeit auf den A-Plätzen, also von A^{I} anstelle von Pb^{II} , oder den Einbau niedrigerwertiger Kationen auf den B-Plätzen der Perowskitstruktur herstellbar, im letzteren Fall also B^{III} -Kationen wie Al^{III} , Fe^{III} , Cr^{III} oder Ga^{III} bzw. B^{II} -Kationen wie Mg^{II} , Ca^{II} , Ni^{II} , Co^{II} oder Mn^{II} anstelle von $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$. Mit einer solchen Dotierung geht bei hoher Temperatur die Ausbildung von Leerstellen im Sauerstoffteilgitter einher, wodurch insbesondere die Sinterverdichtung im thermischen Keramisierungsprozess eine signifikante Förderung erfährt. Im Abkühlungsprozess sollten die Leerstellen aber sehr weitgehend durch Sauerstoff aufgefüllt werden, da anderenfalls der Isolationswiderstand und die Alterungsstabilität negativ beeinflusst werden. Harte Piezokeramiken, wie zum Beispiel $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_{3-x/2}\text{V}_{x/2}$ (V_O steht hier für eine Sauerstoff-Leerstelle) haben in der Regel einen größeren Elastizitätskoeffizient, kleinere Dielektrizitätskonstante ϵ und geringere dielektrische Verluste.

Als besonders vorteilhaft für die Einstellung optimaler piezoelektrischer und piezo-mechanischer Funktionseigenschaften hat sich die Anwendung aliovalenter Substitutionen ohne Valenzkompensation durch sogenannte "weiche" Zusatzstoffe erwiesen, deren Wirkung durch Beimengung "harter" Komponenten partiell kompensiert ist.

Derartige Kombinationen schließen die gemischte Besetzung der B-Plätze durch verschiedene Kationen in der Weise ein, daß sich wiederum Valenzkompensation mit Vollbesetzung sämtlicher Gitterplätze im Perowskitgitter einstellt. Es resultiert daraus eine enorme Erweiterung stofflicher Abwandlungen für PZT-Keramiken.

Vorzugsweise wird bei der Herstellung des hier angegebenen Materials so vorgegangen, daß kristallchemisch geeignet angepasste Verbindungen, die in der vom Kryolith $\text{Na}_2(\text{Na},\text{Al})\text{F}_6$ abgeleiteten Struktur kristallisieren, Mischkristalle mit dem Perowskitgitter von PZT und ggf. auch mit Mischkristallsystemen ohne und mit Valenzkompensation ausbilden.

Eine besonders gut geeignete Verbindung mit Kryolith-Struktur stellt $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ dar. Die der Struktur angepasste Formulierung $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}$ lässt den Zusammenhang zur Perowskitstruktur erkennen. 4 Sr^{II} -Kationen besetzen wie in der Perowskitstruktur die A-Plätze mit der Koordinationszahl 12, weitere 2 Sr^{II} sowie 2 Nb^{V} -Kationen alternierend die B-Plätze mit der Koordinationszahl 6, die überall dort auf 5 vermindert ist, wo ein Oxidion fehlt, denn 1/12 der Sauerstoffplätze ist unbesetzt. Bei fester Lösung dieser Verbindung im Perowskitgitter von PZT resultiert daraus eine Förderung des Kornwachstums und der Schwindung im Sinterprozess.

Es wurde gefunden, daß $\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ eine Phasenbreite aufweist, die sich bei hoher Temperatur recht weit in Richtung eines höheren Gehalts an Nb_2O_5 ausdehnt und daher durch die allgemeine Formel $\text{Sr}_{6-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3}\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ bzw., an die Kryolith-Struktur angepasst, durch

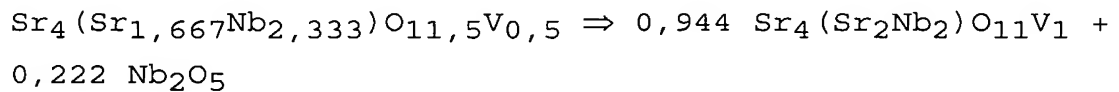
$\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ mit $0 < x < 1$ beschrieben werden kann. Durch Anwendung eines über die Zusammensetzung

$\text{Sr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ hinaus gehenden Nb_2O_5 - Gehalts lässt sich daher die Leerstellenkonzentration einstellen und auf diese Weise ein für piezokeramische Anwendungen sehr vorteilhafter Werkstoff herstellen, beispielsweise im System

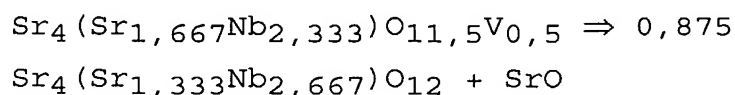
$[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c$ in den Grenzen

$0,5 < a < 0,6$; $0 < b < 0,5$; $0 < c < 0,05$; $0 < x < 1$, wobei V eine Leerstelle im Sauerstoff-Teilgitter bedeutet.

Die Phasenbreite der Kryolithkomponente schließt die Möglichkeit einer temperaturabhängigen Variabilität der Sauerstoff-leerstellenkonzentration ein, indem zum Beispiel ausgehend von der Zusammensetzung $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1,667}\text{Nb}_{2,333})\text{O}_{11,5}\text{V}_{0,5}$ mit $x = 0,5$ bei der Sintertemperatur von 950 bis 1200°C gemäß



die feste Lösung von $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_1$ mit erhöhter Sauerstoffleerstellenkonzentration wirksam und das freigesetzte Nb_2O_5 durch den als Sinterhilfsmittel eingesetzten PbO-Gehalt als PbNb_2O_6 gebunden und unter zusätzlicher Bildung von Leerstellen auf den A-Plätzen in das PZT-Perowskitgitter eingebaut wird. Hervorgerufen durch die Sauerstoffleerstellenbildung enthält das System demnach einen Mechanismus, der die Sinterverdichtung unter gleichmäßigem Kornwachstum fördert. Beim Abkühlen und Tempern ist dagegen gemäß



der umgekehrte Vorgang in Betracht zu ziehen. Dieser führt zu einer für die Langzeitstabilität der spannungsbelasteten Piezokeramikbauelemente vorteilhaften Herabminderung bzw. Eliminierung der Sauerstoffleerstellenkonzentration, wobei das ausgeschiedene SrO als die stärkere Base PbO aus $\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (PZT) verdrängt, das heißt, es wird etwas PbO freigesetzt und zugleich bildet sich etwas $\text{Sr}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (SZT), das mit dem PZT-Wirtsgitter wiederum eine feste Lösung eingeht.

Demnach kann $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_1$ auch als 0,75 $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1,333}\text{Nb}_{2,667})\text{O}_{12}$ ohne Sauerstoff-Leerstellenbildung bzw. in allen Zwischenstufen in das PZT-Wirtsgitter eingebaut werden, wobei sich ≤ 2 $\text{Sr}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ (SZT) bilden und im Wirtsgitter lösen. Ebenso kann selbst $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{1,333}\text{Nb}_{2,667})\text{O}_{12}$ als Quelle von Sauerstoffleerstellen fungieren, indem es sich zu 0,889 $\text{Sr}_4(\text{Sr}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{11}\text{V}_1$ bzw. in einer der Zwischenstufen einbaut, wobei sich $\leq 0,444$ PbNb_2O_6 bilden, dessen feste Lösung im PZT-Perowskitgitter mit der Bildung von Leerstellen auf A-Plätzen verbunden ist.

Anstelle von $\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ lassen sich auch Komponenten mit Kryolith-Struktur verwenden, die anstelle der Sr^{II} -Kationen auf den A-Plätzen Ba^{II} -Ionen und anstelle der Sr^{II} -Kationen auf den B-Plätzen Ca^{II} -Ionen oder Mg^{II} -Ionen enthalten. Es resultieren daraus die folgenden Formulierungen für Zusatzkomponenten: $\text{Ba}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ oder $\text{Sr}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ bzw. $\text{Sr}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ oder $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ bzw. $\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$.

Dadurch wird die Variationsbreite möglicher Abwandlungen von PZT-Keramik noch einmal wesentlich erweitert.

Eine weitere Mannigfaltigkeit ist dadurch gegeben, daß neben diesen Modifizierungen durch Verbindungen mit Kryolith-Struktur als weitere Zusatzkomponente nicht nur KNbO_3 in Betracht zu ziehen ist, sondern ebenso eine der bereits aufgeführten Perowskitkomponenten $\text{Pb}(\text{M}^{\text{II}}_{1/3}\text{M}^{\text{V}}_{2/3})\text{O}_3$ (M^{II} : Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Cu und M^{V} : Nb, Ta, Sb) oder $\text{Pb}(\text{M}^{\text{II}}_{1/2}\text{M}^{\text{VI}}_{1/2})\text{O}_3$ (M^{II} : Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Cu und M^{VI} : W) oder $\text{Pb}(\text{M}^{\text{III}}_{1/2}\text{M}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3$ (M^{III} : Fe, Mn, Cr, Ga und M^{V} : Nb, Ta, Sb) bzw. $\text{Pb}(\text{M}^{\text{III}}_{2/3}\text{M}^{\text{VI}}_{1/3})\text{O}_3$ (M^{III} : Fe, Mn, Cr, Ga und M^{VI} : W) und gegebenenfalls auch $\text{Pb}(\text{M}^{\text{I}}_{1/4}\text{M}^{\text{V}}_{3/4})\text{O}_3$ (M^{I} : Li, mit M^{V} : Nb, Ta, Sb) und deren Mischungen zur Anwendung gelangen können.

Diese sind als Zusätze mit fester Lösung im PZT-Perowskitgitter realisierbar. Da es sich stets um eine Aufnahme dieser mit der Perowskitstruktur kompatiblen Zusätze durch das PZT-Wirtsgitter handelt, sind Mischungen der aufgeführten fünf Versionen gleichfalls in Betracht zu ziehen.

Der große Variationsbereich der bisher beschriebenen Lösungen wird bei gemischter B-Platz-Besetzung durch Rezepturen ohne Valenzkompensation komplettiert, die einer Dotierung durch sogenannte "weiche" Zusatzstoffe mit partieller Kompensation durch Beimengung "harter" Komponenten entsprechen, woraus Leerstellen im Perowskitgitter resultieren, die sich besonders vorteilhaft sowohl auf die Gefügebildung im Sinterprozess als auf die piezoelektrischen und piezomechanischen Funktionseigenschaften auswirken.

Die hier beschriebene Variabilität der Eigenschaften einer PZT-Keramik, wie sie durch den Einbau einer Kryolithphase mit Phasenbreite hervorgerufen wird, ist dadurch ausgezeichnet, dass sich die vorteilhafte Kombination sogenannter weicher mit harten Komponenten durch das Verhältnis von Niob zu Strontium bzw. einer der anderen Erdalkalien und auch durch die Temperaturführung beeinflussen und dadurch gezielt einstellen lässt.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen Figur näher erläutert.

Die Figur zeigt einen Piezoaktor in einem schematischen Längsschnitt.

Die Figur zeigt einen Ausschnitt aus einem Piezoaktor 1, der unter Beteiligung des hier beschriebenen Keramikmaterials gefertigt worden ist. Es sind gezeigt ein Stapel von übereinanderliegenden piezoelektrischen Keramikschichten 2, mit dazwischenliegenden Elektrodenschichten 3. Der Piezoaktor 1 weist ferner seitlich am Keramikkörper Außenelektroden 4 auf. Die Herstellung des in der Figur gezeigten Piezoaktors 1 erfolgt durch Bilden keramischer Grünfolien, welche aus einem der hier beschriebenen Keramikmaterialien gefertigt werden. Eine Vielzahl dieser Grünfolien, beispielsweise 10 oder sogar 100 werden übereinandergestapelt. Zwischen den keramischen Grünfolien werden Elektrodenschichten 3 angeordnet. Die Elektrodenschichten 3 können beispielsweise aus Silber und Palladium bestehen. Die Elektrodenschichten 3 können aber genauso gut auch aus Kupfer bestehen. Die Elektrodenschichten 3 können beispielsweise durch Siebdruck auf die einzelnen keramischen Grünfolien aufgebracht werden. Die übereinandergestapelten keramischen Grünfolien werden miteinander verpresst und an-

schließlich gemeinsam entbindert und gesintert. Daraus resultiert ein monolithischer Keramikkörper mit übereinandergestapelten, piezoelektrischen keramischen Schichten 2. Die inneren Elektrodenschichten 3 weisen kammartig ineinandergreifende Strukturen auf, wobei jede zweite der Elektrodenschichten 3 mit ein und derselben Außenelektrode 4 kontaktiert ist.

Zwischen den Außenelektroden 4 wird die zur elektrischen Charakterisierung des Piezoaktors 1 notwendige elektrische Spannung angelegt.

Zur Herstellung eines hier beschriebenen Keramikmaterials wird eine aus Pb_3O_4 oder PbCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 bzw. einem durch Mischfällung hergestellten Precursor $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$ sowie SrCO_3 und Nb_2O_5 und gegebenenfalls weiteren Zusätzen wie zum Beispiel KNbO_3 oder $\text{Pb}(\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$ bestehende Rohstoffmischung entsprechend einer der in den Tabellen 1 bis 16 beispielhaft aufgeführten Zusammensetzungen in Molprozent gemischt, oder es gelangt auch eine Mischung mit dem jeweiligen Anteil an vorgefertigter Kryolithphase zur Anwendung.

Tabelle 1 bis 6: Ansätze einer durch Zusätze von Verbindungen mit Kryolithstruktur modifizierten PZT-Keramik

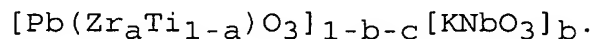


Tabelle 1

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0049$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0082$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0044$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0076$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 2

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0049$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0082$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0044$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0076$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 3

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0049$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0082$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0044$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0076$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 4

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0049$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0$ | $c = 0,0082$ | $x = 0,5$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0044$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,535$ | $b = 0$ | $c = 0,0076$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 5

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-----------|------------|---------|
| a = 0,53 | b = 0 | c = 0,0049 | x = 0,5 |
| a = 0,53 | b = 0 | c = 0,0082 | x = 0,5 |
| a = 0,535 | b = 0 | c = 0,0044 | x = 1,0 |
| a = 0,535 | b = 0 | c = 0,0076 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,002 | c = 0,0047 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,007 | c = 0,0035 | x = 0,5 |

Tabelle 6

| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{KNbO}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
|---|-----------|------------|---------|
| a = 0,53 | b = 0 | c = 0,0049 | x = 0,5 |
| a = 0,53 | b = 0 | c = 0,0082 | x = 0,5 |
| a = 0,535 | b = 0 | c = 0,0044 | x = 1,0 |
| a = 0,535 | b = 0 | c = 0,0076 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,002 | c = 0,0047 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,007 | c = 0,0035 | x = 0,5 |

Tabelle 7 bis 12:

Ansätze einer durch Zusätze von Verbindungen mit Kryo-
lithstruktur modifizierten PZT-Keramik

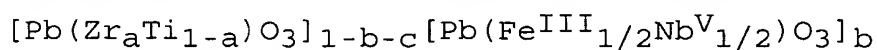


Tabelle 7

| | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| $a = 0,53$ | $b = 0,003$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,008$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 8

| | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 9

| | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Sr}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 10

| | | | |
|---|-------------|--------------|-----------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| $a = 0,53$ | $b = 0,002$ | $c = 0,0047$ | $x = 1,0$ |
| $a = 0,53$ | $b = 0,007$ | $c = 0,0035$ | $x = 0,5$ |

Tabelle 11

| | | | |
|---|-----------|------------|---------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| a = 0,53 | b = 0,002 | c = 0,0047 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,007 | c = 0,0035 | x = 0,5 |

Tabelle 12

| | | | |
|---|-----------|------------|---------|
| $[\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3]_{1-b-c}[\text{Pb}(\text{Fe}^{\text{III}}_{1/2}\text{Nb}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3]_b[\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}]_c \cdot 0,01 \text{ PbO}$ | | | |
| a = 0,53 | b = 0,002 | c = 0,0047 | x = 1,0 |
| a = 0,53 | b = 0,007 | c = 0,0035 | x = 0,5 |

Derartige Rohstoffmischungen werden in bezug auf das Zr zu Ti Verhältnis auf die MPB eingestellt und je nach Zweckmäßigkeit mit einem geringen Überschuss an PbO (ca. 2 %) als Sinterhilfsmittel versehen, zur Gleichverteilung der Komponenten einer Mahlstufe in wässriger Suspension unterzogen und nach dem Filtrieren und Trocknen bei 900 bis 950 °C kalziniert. Dabei bildet sich die piezokeramische Perowskit-Mischkristallphase im wesentlichen bereits aus.

Mittels einer anschließenden Feinmahlung lässt sich die Sinteraktivität an die Sintertemperatur von ca. 1120°C für Ag/Pd-Innenelektroden(75/25) bzw. 1000 °C für Cu-Innenelektroden anpassen. Um bereits bei 1000°C unterhalb der Schmelztemperatur von Kupfer Sinterverdichtung zu erreichen, ist eine Feinmahlung bis auf eine mittlere Korngröße < 0,4 µm erforderlich. Die Sinteraktivität des Pulvers erweist sich dann als ausreichend, um eine Verdichtung von > 96% der theoretischen

schen Dichte bei zugleich hinreichendem Kornwachstum und ausreichender mechanischer Festigkeit im Keramikgefüge zu gewährleisten.

Das fein gemahlene Pulver wird unter Verwendung eines Dispergators zu einem wässrigen Schlicker mit ca. 70 m-% Feststoffgehalt, das entspricht etwa 24 Vol.-%, suspendiert und entweder durch Versprühen in ein pressfähiges Granulat überführt oder zu Keramik-Grünfolien verarbeitet. Dabei wird der für eine optimale Dispergierung gerade notwendige Dispergatoranteil in einer Versuchsreihe gesondert ermittelt, was am Erreichen eines Viskositätsminimums erkannt werden kann. Man fügt zu den dispergierten Feststoffpulversuspensionen 6 - 8 m-% eines Binders zur Einstellung der für den Folienziehprozess erforderlichen Verarbeitungseigenschaften hinzu: Binder auf Polyacrylat Basis oder PVA-Basis, z. B. Polyvinylbutyral PVB, für Piezo-Vielschichtbauelemente, z. B. Aktoren, mit Ag/Pd-Innenelektroden, oder man verwendet die thermohydrolytisch günstiger abbaubaren Polyurethane im Fall eines Aufbaus mit Cu-Innenelektroden. Nach dem Homogenisieren der in dieser Weise auf eine optimale Viskosität und Oberflächenspannung eingestellten Suspension in einer Dispermat-Mühle erhält man einen für den Folienziehprozess geeigneten Schlicker.

Scheibenförmige Preßlinge, hergestellt aus dem Granulat, oder quadratische Mehrlagenplättchen "MLP", gewonnen durch Übereinanderstapeln und Laminieren aus den 40 bis 50 µm dicken Grünfolien, lassen sich standardmäßig entbindern, ebenso Piezo-Vielschichtbauelemente, z. B. Piezoaktoren, mit bis zu 360 Ag/Pd-Innenelektroden. Im Fall von Cu-Innenelektroden ist sowohl bei der Entbinderung wie bei der Sinterung die Einhaltung eines Sauerstoffpartialdruckes unterhalb der Oxidation von Kupfer geboten, was durch Einstellung einer kontrollier-

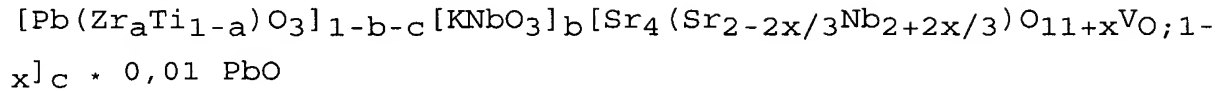
ten $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Atmosphäre gelingt, deren Zusammensetzung der Ofenkurve in den beiden thermischen Prozessen folgt.

Derartig entbinderte PZT-Keramikproben gestatten die Sinterverdichtung zu einer Keramik mit einer für die piezoelektrischen und piezomechanischen Eigenschaften vorteilhaften Gefügestruktur. Nach dem Kontaktieren durch Sputtern von Au-Elektroden werden die dielektrischen und speziell die piezoelektrischen Eigenschaften an den erhaltenen scheibenförmigen Proben mit den Abmessungen von ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und 0,7 bzw. 2 mm Dicke gemessen. Bei den Vielschichtbauelementen, z.B. Proben von Aktoren, erfolgt das Kontaktieren durch Aufbringen und Einbrennen einer bondfähigen Ag- bzw. Cu-Terminierung.

Der polare Zustand der ferroelektrischen Keramik mit einer Curietemperatur von je nach Zusammensetzung 250 bis 380°C wird durch Polung mit ca. 2 kV/mm eingestellt. Einige der an derartigen Proben erhaltenen piezoelektrischen Eigenschaften sind in Tabelle 9 für die durch Kryolith abgewandelten Piezokeramiken beispielhaft zusammengestellt. Zum Vergleich sind Werte einer durch Nd dotierten weichen Keramik in Tabelle 10 mit angegeben. Neben der Dielektrizitätskonstante ϵ wurde entsprechend der für den piezoelektrischen Effekt geltenden Beziehung $S_3 = d_{33} \times E_3$ die Dehnung S unter der Wirkung der elektrischen Feldstärke E zwecks Ermittlung der Ladungskonstante d gemessen (der Index 3 bezeichnet die Richtung der durch Polung eingestellten polaren Achse und der angelegten Feldstärke). Weiterhin sind die spezifische Energie und der Verlustfaktor angegeben.

Tabelle 13: Einige im Klein- und im Großsignal-Messregime ermittelte Eigenschaften für scheibenförmige Proben MLP ($11 \times 11 \text{ mm}^2$) und Aktoren mit Ag/Pd-Innenelektroden

(n = 350, dielektrische Dicke d = 80 µm, 6,8 x 6,8 mm²) auf der Basis der Keramik



| | DK ε | d ₃₃ m/V | $\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d_{33}^2} \text{ J/m}^3$ | Verlustfaktor bzw. Verlust % |
|---|------|-------------------------|--|------------------------------------|
| [Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃] · [Sr _{5,667} Nb _{2,333} O _{11,5} V _{0,5}] 0,0049 + 0,01 PbO | | | | |
| 2 V/mm | 1662 | --- | --- | 0,0177 |
| 2 kV/mm | 2708 | 731 · 10 ⁻¹² | 4,49 · 10 ⁻¹⁰ | 44,1 % |
| [Pb(Zr _{0,535} Ti _{0,465})O ₃] · [Sr _{5,333} Nb _{2,667} O ₁₂] 0,0044 + 0,01 PbO | | | | |
| 2 V/mm | 1742 | | | |
| 2 kV/mm | 2881 | 722 · 10 ⁻¹² | 4,89 · 10 ⁻¹⁰ | 46,9 % |
| [Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃] · [KNbO ₃] 0,002 [Sr _{5,333} Nb _{2,667} O ₁₂] 0,0047 + 0,01 PbO | | | | |
| 2 V/mm | 1716 | -- | -- | 0,0178 |
| 2 kV/mm | 2837 | 746 · 10 ⁻¹² | 4,51 · 10 ⁻¹⁰ | 45,8 % |
| [Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃] · [KNbO ₃] 0,007 [Sr _{5,667} Nb _{2,333} O _{11,5} V _{0,5}] 0,0035 + 0,01 PbO | | | | |
| 2 V/mm | 1675 | --- | --- | 0,0162 |
| 2 kV/mm | 2827 | 688 · 10 ⁻¹² | 5,29 · 10 ⁻¹⁰ | 47,0 % |

Tabelle 14: Einige im Klein- und im Großsignal-Meßregime ermittelte Eigenschaften für scheibenförmige Proben MLP ($11 \times 11 \times 0,7 \text{ mm}^3$) und Aktoren mit Ag/Pd-Innenelektroden

($n = 350$, dielektrische Dicke $d = 80 \text{ }\mu\text{m}$, $6,8 \times 6,8 \text{ mm}^2$) auf der Basis der Keramik $\text{Pb}_{0,97}\text{Nd}_{0,02}\text{V}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ für Proben MLP und auf der Basis von

$\text{Pb}_{0,96}\text{Nd}_{0,02}\text{Ag}_{0,02}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$ für Aktoren mit Ag/Pd-Innenelektroden

| | | Dielektrizitätskonstante ϵ | d_{33} in m/V | $(\epsilon \epsilon_0 / d_{33}^2)$ in J/m^3 | Verlustfaktor bzw. Verlust η |
|--------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|--|-----------------------------------|
| MLP | $E = 2 \text{ V/mm}$ | | | | |
| | $E = 2 \text{ kV/mm}$ | 2428 | $661 \cdot 10^{-12}$ | $4,92 \cdot 10^{10}$ | $\eta = 45 \%$ |
| Ak-tor | $E = 2 \text{ V/mm}$ | 1708 | | | $\tan \delta = 0,016$ |
| | $E = 2 \text{ kV/mm}$ | 3534 | $780 \cdot 10^{-12}$ | $5,14 \cdot 10^{10}$ | $\eta = 45 \%$ |

Bezugszeichenliste

- 1 Piezoaktor
- 2 keramische Schichten
- 3 Elektroden
- 4 Außenelektroden

Patentansprüche

1. Keramikmaterial, das aus

- einem ersten Keramikmaterial mit einer Perowskitstruktur als Wirtsgitter, enthaltend Blei, Zirkon und Titan und
- einem zweiten Keramikmaterial mit einer Kryolithstruktur aufgebaut ist.

2. Keramikmaterial nach Anspruch 1,

bei dem das erste und das zweite Material eine Mischkristallphase bilden.

3. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

bei dem das zweite Keramikmaterial die allgemeine Formel

$[A_4(B_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{11+x}V_{1-x}]$ aufweist, wobei A für Barium oder Strontium und B für Strontium oder Kalzium und V für eine Sauerstoffleerstelle steht, und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

4. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel

$[Sr_4(Sr_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{11+x}V_{1-x}]$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

5. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel

$Sr_4(Ca_{2-2x/3}Nb_{2+2x/3})O_{11+x}V_{1-x}$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

6. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel

$\text{Sr}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

7. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel $\text{Ba}_4(\text{Sr}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

8. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel $\text{Ba}_4(\text{Ca}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

9. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das zweite Keramikmaterial die Summenformel $\text{Ba}_4(\text{Mg}_{2-2x/3}\text{Nb}_{2+2x/3})\text{O}_{11+x}\text{V}_{1-x}$ aufweist, wobei V für eine Sauerstoffleerstelle steht und wobei für den Parameter x gilt: $0 \leq x \leq 1$.

10. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das erste Keramikmaterial eine Zusammensetzung der Summenformel $\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ enthält, wobei für a gilt: $0,5 \leq x \leq 0,6$.

11. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das erste Keramikmaterial aus einer Mischkristallphase besteht, das aus einer PZT - Keramik und einer Zusatzkomponente vom Perowskitgitter - Typ zusammengesetzt ist.

12. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel KNbO_3 aufweist.

13. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel
 $\text{Pb}(\text{M}^{\text{II}}_{1/3}\text{M}^{\text{V}}_{2/3})\text{O}_3$ aufweist und wobei M^{II} für Mg, Zn, Co, Ni,
Mn oder Cu und wobei M^{V} für Nb, Ta oder Sb steht.

14. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel
 $\text{Pb}(\text{M}^{\text{II}}_{1/2}\text{M}^{\text{VI}}_{1/2})\text{O}_3$ aufweist und wobei M^{II} für Mg, Zn, Co, Ni,
Mn oder Cu und wobei M^{VI} für W steht.

15. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel
 $\text{Pb}(\text{M}^{\text{III}}_{1/2}\text{M}^{\text{V}}_{1/2})\text{O}_3$ aufweist und wobei M^{III} für Fe, Mn, Cr o-
der Ga und wobei M^{V} für Nb, Ta oder Sb steht.

16. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel
 $\text{Pb}(\text{M}^{\text{III}}_{2/3}\text{M}^{\text{VI}}_{1/3})\text{O}_3$ aufweist und wobei M^{III} für Fe, Mn, Cr
oder Ga und wobei M^{VI} für W steht.

17. Keramikmaterial nach Anspruch 11,
bei dem die Zusatzkomponente die Summenformel
 $\text{Pb}(\text{Li}^{\text{I}}_{1/4}\text{M}^{\text{V}}_{3/4})\text{O}_3$ aufweist und wobei M^{V} für Nb, Ta oder Sb
steht.

18. Keramikmaterial nach Anspruch 1 bis 17,
bei dem das Keramikmaterial die Summenformel $\text{A}_{1-b-c}\text{B}_b\text{C}_c$ auf-
weist, wobei gilt: $0 \leq b \leq 0,5$ und $0 \leq c \leq 0,01$ und wobei

- A für die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Zr}_a\text{Ti}_{1-a})\text{O}_3$ steht und wobei gilt $0,5 \leq a \leq 0,6$,
- B für eine Zusatzkomponente vom Perowskit - Gittertyp steht und
- C für ein Keramikmaterial vom Kryolith - Gittertyp steht.

19. Keramikmaterial nach Anspruch 18,
das zusätzlich noch einen PbO - Überschuß von bis zu 3 mol-%
enthält.

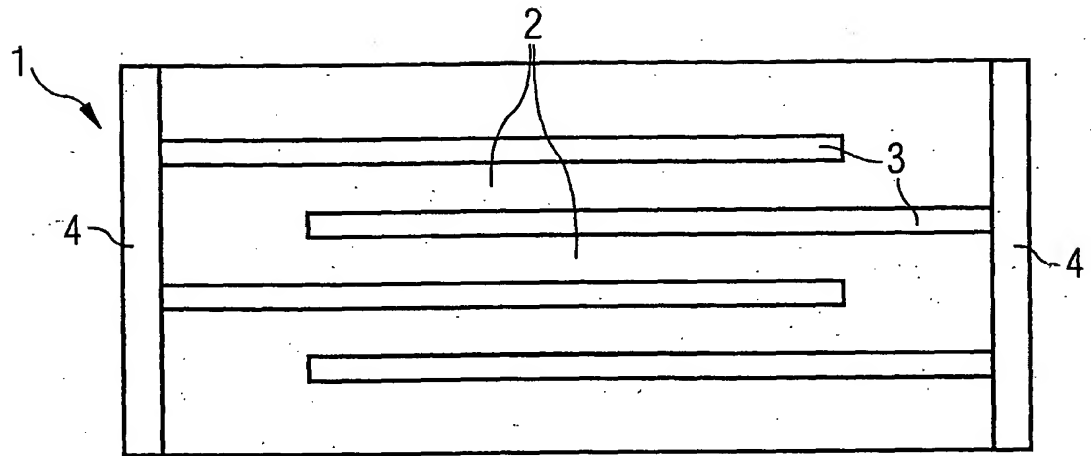
20. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
das frei von KNbO_3 ist.

21. Piezoaktor

- aufweisend einen monolithischen Stapel von übereinanderliegenden Keramiksichten (2) und dazwischen liegenden Elektrodenschichten (3), wobei wenigstens eine Keramiksicht (2) ein Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 19 enthält.

22. Verfahren zur Herstellung eines Keramikmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
wobei Vorläufermaterialien eines Keramikmaterials mit einer Kryolithstruktur mit Vorläufermaterialien einer PZT - Keramik gemischt werden.

23. Verfahren zur Herstellung eines Keramikmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
wobei eine vorgefertigte Kryolithphase mit Vorläufermaterialien einer PZT - Keramik gemischt wird.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01L41/187 H01L41/083 C04B35/491 C04B35/493

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-------------------------------|
| X | EP 0 344 978 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 6 December 1989 (1989-12-06) das ganze Dokument, insbesondere die Beispiele und der Formel in Anspruch 1 ----- | 1,2,6, 9-11,13, 18-22 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 02, 29 February 1996 (1996-02-29) -& JP 07 277822 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 24 October 1995 (1995-10-24) abstract; examples ----- | 1,2,6, 10,11, 13,18-22 |
| X | WO 02/081404 A (TDK CORPORATION; SASAKI, SATOSHI) 17 October 2002 (2002-10-17) abstract; examples -/-- | 1,2,6,7, 9-11,13, 18-22 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2005

Date of mailing of the international search report

02/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Munro, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2005/000045

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------------------|
| P, X | -& EP 1 382 587 A (TDK CORPORATION) 21 January 2004 (2004-01-21) page 25 - page 27; examples ----- | 1, 2, 6, 7, 9-11, 13, 18-22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000045

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0344978 | A | 06-12-1989 | JP 1298060 A | 01-12-1989 |
| | | | JP 2567913 B2 | 25-12-1996 |
| | | | JP 1298061 A | 01-12-1989 |
| | | | JP 2567914 B2 | 25-12-1996 |
| | | | AT 83762 T | 15-01-1993 |
| | | | CA 1335933 C | 20-06-1995 |
| | | | CN 1039330 A ,B | 31-01-1990 |
| | | | DE 68903997 D1 | 04-02-1993 |
| | | | DE 68903997 T2 | 24-06-1993 |
| | | | EP 0344978 A2 | 06-12-1989 |
| | | | KR 9109892 B1 | 03-12-1991 |
| | | | US 4940681 A | 10-07-1990 |
| <hr/> | | | | |
| JP 07277822 | A | 24-10-1995 | NONE | |
| <hr/> | | | | |
| WO 02081404 | A | 17-10-2002 | CN 1460093 A | 03-12-2003 |
| | | | EP 1382587 A1 | 21-01-2004 |
| | | | WO 02081404 A1 | 17-10-2002 |
| | | | TW 554556 B | 21-09-2003 |
| | | | US 2004087432 A1 | 06-05-2004 |
| <hr/> | | | | |
| EP 1382587 | A | 21-01-2004 | EP 1382587 A1 | 21-01-2004 |
| | | | US 2004087432 A1 | 06-05-2004 |
| | | | CN 1460093 A | 03-12-2003 |
| | | | WO 02081404 A1 | 17-10-2002 |
| | | | TW 554556 B | 21-09-2003 |
| <hr/> | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L41/187 H01L41/083 C04B35/491 C04B35/493

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-------------------------------|
| X | EP 0 344 978 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD) 6. Dezember 1989 (1989-12-06) das ganze Dokument, insbesondere die Beispiele und der Formel in Anspruch 1 ----- | 1,2,6, 9-11,13, 18-22 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) -& JP 07 277822 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 24. Oktober 1995 (1995-10-24) Zusammenfassung; Beispiele ----- | 1,2,6, 10,11, 13,18-22 |
| X | WO 02/081404 A (TDK CORPORATION; SASAKI, SATOSHI) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Zusammenfassung; Beispiele ----- -/-- | 1,2,6,7, 9-11,13, 18-22 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Munro, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--|
| P,X | <p>-& EP 1 382 587 A (TDK CORPORATION) 21. Januar 2004 (2004-01-21)</p> <p>Seite 25 - Seite 27; Beispiele -----</p> | <p>1,2,6,7, 9-11,13, 18-22</p> |

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000045

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------|-------------------------------|
| EP 0344978 | A | 06-12-1989 | JP | 1298060 A | 01-12-1989 |
| | | | JP | 2567913 B2 | 25-12-1996 |
| | | | JP | 1298061 A | 01-12-1989 |
| | | | JP | 2567914 B2 | 25-12-1996 |
| | | | AT | 83762 T | 15-01-1993 |
| | | | CA | 1335933 C | 20-06-1995 |
| | | | CN | 1039330 A ,B | 31-01-1990 |
| | | | DE | 68903997 D1 | 04-02-1993 |
| | | | DE | 68903997 T2 | 24-06-1993 |
| | | | EP | 0344978 A2 | 06-12-1989 |
| | | | KR | 9109892 B1 | 03-12-1991 |
| | | | US | 4940681 A | 10-07-1990 |
| ----- | | | | | |
| JP 07277822 | A | 24-10-1995 | KEINE | | |
| ----- | | | | | |
| WO 02081404 | A | 17-10-2002 | CN | 1460093 A | 03-12-2003 |
| | | | EP | 1382587 A1 | 21-01-2004 |
| | | | WO | 02081404 A1 | 17-10-2002 |
| | | | TW | 554556 B | 21-09-2003 |
| | | | US | 2004087432 A1 | 06-05-2004 |
| ----- | | | | | |
| EP 1382587 | A | 21-01-2004 | EP | 1382587 A1 | 21-01-2004 |
| | | | US | 2004087432 A1 | 06-05-2004 |
| | | | CN | 1460093 A | 03-12-2003 |
| | | | WO | 02081404 A1 | 17-10-2002 |
| | | | TW | 554556 B | 21-09-2003 |
| ----- | | | | | |